

SEKINE, Chizu et al.  
Feb. 2, 2002  
BSKB, LLP  
(703) 205-8000  
3449-106P  
3 of 3

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 2月27日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-052954

出 願 人  
Applicant(s):

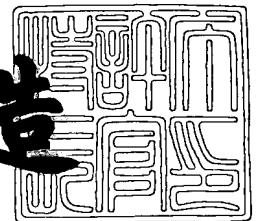
住友化学工業株式会社



2001年 9月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3082468

【書類名】 特許願

【整理番号】 P01-143

【提出日】 平成13年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6      住友化学工業株式会社内

    【氏名】 関根 千津

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原二丁目 1 0 番 1 号      住友化学工業株式会社内

    【氏名】 岩倉 和憲

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原二丁目 1 0 番 1 号      住友化学工業株式会社内

    【氏名】 南井 正好

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6      住友化学工業株式会社内

    【氏名】 藤沢 幸一

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100081514

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 酒井 一

【選任した代理人】

    【識別番号】 100082692

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 蔵合 正博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007010

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012809

【その他】

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「電子デバイス基盤技術開発事業（縮小X線露光プロセス技術とアクティブ反射構造形成）」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの

【プルーフの要否】 要

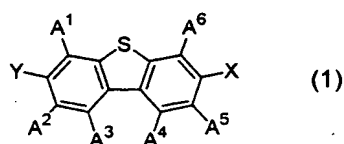
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジベンゾチオフエン化合物、中間体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式(1)で示されるジベンゾチオフエン化合物。

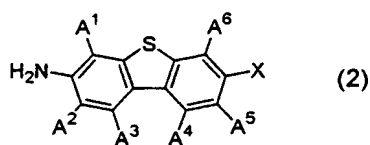
【化 1】



(式中、 $A^1 \sim A^6$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又はアルコキシ基を表し、X はハロゲン原子を表し、Y はハロゲン原子又は水酸基を表す。)

【請求項 2】 式(2)で示されるジベンゾチオフエン化合物。

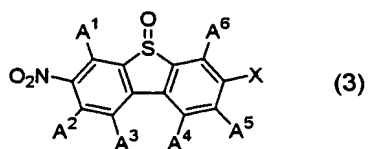
【化 2】



(式中、 $A^1 \sim A^6$ 及びXは式(1)中のものと同様な意味を表す。)

【請求項 3】 式(3)で示されるジベンゾチオフエンオキシド類。

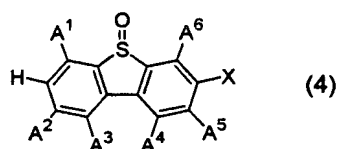
【化 3】



(式中、 $A^1 \sim A^6$ 及びXは式(1)中のものと同様な意味を表す。)

【請求項 4】 式(4)で示されるジベンゾチオフエンオキシド類。

【化 4】



(式中、 $A^1 \sim A^6$  及び X は式(1)中のものと同様な意味を表す。)

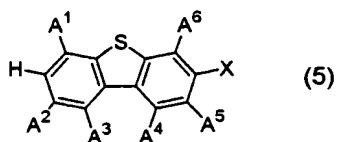
【請求項 5】 式(2)で示されるジベンゾチオフエン化合物をジアゾ化し、式(1)中の Y に相当する陰イオンの存在下、ジアゾニウム塩を分解することを特徴とする請求項 1 記載の式(1)で示されるジベンゾチオフエン化合物の製造方法。

【請求項 6】 式(3)で示されるジベンゾチオフエンオキシド類を還元することを特徴とする請求項 2 記載の式(2)で示されるジベンゾチオフエン化合物の製造方法。

【請求項 7】 式(4)で示されるジベンゾチオフエンオキシド類をニトロ化することを特徴とする請求項 3 記載の式(3)で示されるジベンゾチオフエンオキシド類の製造方法。

【請求項 8】 式(5)で示されるジベンゾチオフエン化合物(式中、 $A^1 \sim A^6$  および X は前記と同様の意味を表す。)を、酸化することを特徴とする請求項 4 記載の式(4)で示されるジベンゾチオフエンオキシド類の製造方法。

【化 5】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジベンゾチオフエン化合物、中間体およびその製造方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

ジベンゾチオフエン化合物に置換基を導入する方法としては、J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1748記載の方法やHeterocyclic Chem., 1985, 22, 215記載の方法が公知である。しかし、これらの方法では、ジベンゾチオフエン化合物の3, 7-位に、反応性に富む2つの置換基を選択的に導入することは困難であった。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

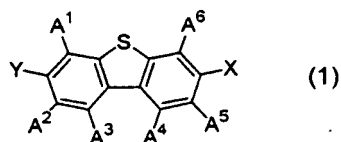
本発明の目的は、光学機能性材料として有用な、3, 7-位に反応性に富む2置換基を有する新規なジベンゾチオフエン化合物、その中間体及びその高選択的な製造法を提供することにある。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、式(1)で示されるジベンゾチオフエン化合物(以下、ジベンゾチオフエン化合物(1)という)が提供される。

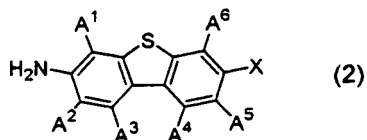
## 【化6】



(式中、 $A^1 \sim A^6$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を表し、Xはハロゲン原子を表し、Yはハロゲン原子又は水酸基を表す。)

また本発明によれば、式(2)で示されるジベンゾチオフエン化合物(以下、ジベンゾチオフエン化合物(2)という)が提供される。

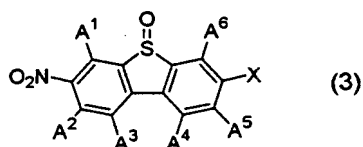
## 【化7】



(式中、 $A^1 \sim A^6$  及び  $X$  は式(1)中のものと同様な意味を表す。)

更に本発明によれば、式(3)で示されるジベンゾチオフェンオキシド類(以下、ジベンゾチオフェンオキシド類(3)という)が提供される。

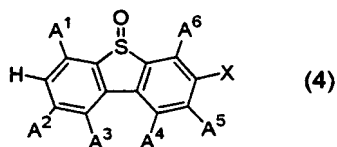
【化8】



(式中、 $A^1 \sim A^6$  及び  $X$  は式(1)中のものと同様な意味を表す。)

更にまた本発明によれば、式(4)で示されるジベンゾチオフェンオキシド類(以下、ジベンゾチオフェンオキシド類(4)という)が提供される。

【化9】



(式中、 $A^1 \sim A^6$  及び  $X$  は式(1)中のものと同様な意味を表す。)

【0005】

また本発明によれば、ジベンゾチオフェン化合物(2)をジアゾ化し、式(1)中の  $Y$  に相当する陰イオン(以下、陰イオン  $Y$  という)の存在下、ジアゾニウム塩を分解することを特徴とする上記ジベンゾチオフェン化合物(1)の製造方法が提供される。

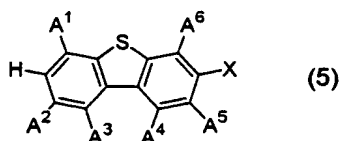
更に本発明によれば、ジベンゾチオフェンオキシド類(3)を還元することを特徴とする上記ジベンゾチオフェン化合物(2)の製造方法が提供される。

更にまた本発明によれば、ジベンゾチオフェンオキシド類(4)をニトロ化することを特徴とする上記ジベンゾチオフェンオキシド類(3)の製造方法が提供される。

また本発明によれば、式(5)で示されるジベンゾチオフェン化合物(以下、ジベンゾチオフェン化合物(5)という)(式中、 $A^1 \sim A^6$  および  $X$  は前記と同様の意

味を表す。)を、酸化することを特徴とする上記ジベンゾチオフェンオキシド類(4)の製造方法が提供される。

【化10】



【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のジベンゾチオフェン化合物(1)は、上記式(1)で示される。式(1)中、 $A^1 \sim A^6$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を表し、Xはハロゲン原子を表し、Yはハロゲン原子又は水酸基を表す。

【0007】

前記 $A^1 \sim A^6$ の具体例としては、それぞれ独立に、例えば、水素原子；フッ素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルキル基(例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等)；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルコキシ基(例えば、1～3個のフッ素原子で置換されたメトキシ基、1～5個のフッ素原子で置換されたエトキシ基)等が挙げられる。

【0008】

本発明のジベンゾチオフェン化合物(1)としては、例えば、7-クロロジベンゾチオフェン-3-オール、7-ブロモジベンゾチオフェン-3-オール、7-ヨードジベンゾチオフェン-3-オール、3,7-ジクロロジベンゾチオフェン、3-ブロモ-7-クロロ



ジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨードジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-ヨードジベンゾチオフエン、3,7-ジヨードジベンゾチオフエン、

## 【0009】

7-クロロ-2-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-2-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2-メチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-2-メチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2-メチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-2-メチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-ヨード-2-メチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-2-メチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-8-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-8-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-8-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-8-メチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-8-メチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-8-メチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-8-メチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-ヨード-8-メチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-8-メチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,8-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-2,8-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2,8-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,8-ジメチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-2,8-ジメチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,8-ジメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-2,8-ジメチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-ヨード-2,8-ジメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-2,8-ジメチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-4-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-4-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-4-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-4-メチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-4-メチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-4-メチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-4-メチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-ヨード-4-メチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-4-メチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-6-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-6-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-6-メチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-6-メ

チルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-6-メチルジベンゾチオフエン、3-  
 クロロ-7-ヨード-6-メチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-6-メチルジベン  
 ゾチオフエン、3-ブロモ-7-ヨード-6-メチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード  
 -6-メチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-4,6-ジメチルジベンゾチオフエン-3-  
 オール、7-ブロモ-4,6-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-4,6-  
 ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-4,6-ジメチルジベンゾチ  
 オフエン、3-ブロモ-7-クロロ-4,6-ジメチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-  
 ヨード-4,6-ジメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-4,6-ジメチルジベンゾ  
 チオフエン、3-ブロモ-7-ヨード-4,6-ジメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード  
 -4,6-ジメチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,4-ジメチルジベンゾチオフエ  
 ン-3-オール、7-ブロモ-2,4-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-  
 2,4-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4-ジメチルジベン  
 ゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-2,4-ジメチルジベンゾチオフエン、3-クロロ  
 -7-ヨード-2,4-ジメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-2,4-ジメチルジベ  
 ンゾチオフエン、7-クロロ-2,6-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロ  
 モ-2,6-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2,6-ジメチルジベン  
 ゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,6-ジメチルジベンゾチオフエン、3-ブ  
 ロモ-7-クロロ-2,6-ジメチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,6-ジメ  
 チルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-2,6-ジメチルジベンゾチオフエン、7-  
 クロロ-6,8-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-6,8-ジメチルジ  
 ベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-6,8-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オ  
 ール、3,7-ジクロロ-6,8-ジメチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-6,8  
 -ジメチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-6,8-ジメチルジベンゾチオ  
 フェン、3,7-ジブロモ-6,8-ジメチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-4,8-ジメチ  
 ルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-4,8-ジメチルジベンゾチオフエン-3  
 -オール、7-ヨード-4,8-ジメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-  
 4,8-ジメチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-4,8-ジメチルジベンゾチ  
 オフエン、3-クロロ-7-ヨード-4,8-ジメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ  
 -4,8-ジメチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,4,6-トリメチルジベンゾチオフ

エン-3-オール、7-ブromo-2,4,6-トリメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-  
 ヨード-2,4,6-トリメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4,6-  
 トリメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-2,4,6-トリメチルジベンゾ  
 チオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,4,6-トリメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジ  
 ブromo-2,4,6-トリメチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,4,8-トリメチルジベ  
 ンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-2,4,8-トリメチルジベンゾチオフエン-3-  
 オール、7-ヨード-2,4,8-トリメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロ  
 ロ-2,4,8-トリメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-2,4,8-トリメチ  
 ルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,4,8-トリメチルジベンゾチオフエ  
 ン、3,7-ジブromo-2,4,8-トリメチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,6,8-トリ  
 メチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-2,6,8-トリメチルジベンゾチオ  
 フェン-3-オール、7-ヨード-2,6,8-トリメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3  
 ,7-ジクロロ-2,6,8-トリメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-2,6,8-  
 トリメチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,6,8-トリメチルジベンゾ  
 チオフエン、3,7-ジブromo-2,6,8-トリメチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-4,  
 6,8-トリメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-4,6,8-トリメチルジベ  
 ンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-4,6,8-トリメチルジベンゾチオフエン-3-  
 オール、3,7-ジクロロ-4,6,8-トリメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロ  
 ロ-4,6,8-トリメチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-4,6,8-トリメチ  
 ルジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-4,6,8-トリメチルジベンゾチオフエン、7  
 -クロロ-2,4,6,8-テトラメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-2,4,6,  
 8-テトラメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2,4,6,8-テトラメチル  
 ジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4,6,8-テトラメチルジベンゾチ  
 オフエン、3-ブromo-7-クロロ-2,4,6,8-テトラメチルジベンゾチオフエン、3-ク  
 ロロ-7-ヨード-2,4,6,8-テトラメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-2,4,6  
 ,8-テトラメチルジベンゾチオフエン、

【 0 0 1 0 】

7-クロロ-2-エチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-2-エチルジベン  
 ゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2-エチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7

-ジクロロ-2-エチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-2-エチルジベンゾ  
 チオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2-エチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-2  
 -エチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-ヨード-2-エチルジベンゾチオフエン  
 、3,7-ジヨード-2-エチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-8-エチルジベンゾチオ  
 フェン-3-オール、7-ブロモ-8-エチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-  
 8-エチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-8-エチルジベンゾチオフ  
 エン、3-ブロモ-7-クロロ-8-エチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-8-  
 エチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-8-エチルジベンゾチオフエン、3-ブ  
 ロモ-7-ヨード-8-エチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-8-エチルジベンゾ  
 チオフエン、7-クロロ-2,8-ジエチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-2  
 ,8-ジエチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2,8-ジエチルジベンゾチ  
 オフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,8-ジエチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ  
 -7-クロロ-2,8-ジエチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,8-ジエチル  
 ジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-2,8-ジエチルジベンゾチオフエン、3-ブロ  
 モ-7-ヨード-2,8-ジエチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-2,8-ジエチルジ  
 ベンゾチオフエン、7-クロロ-4-エチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ  
 -4-エチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-4-エチルジベンゾチオフエ  
 ン-3-オール、3,7-ジクロロ-4-エチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-  
 4-エチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-4-エチルジベンゾチオフエン  
 、3,7-ジブロモ-4-エチルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-ヨード-4-エチルジ  
 ベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-4-エチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-6-エ  
 チルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-6-エチルジベンゾチオフエン-3-  
 オール、7-ヨード-6-エチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-6-エ  
 チルジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-6-エチルジベンゾチオフエン、3-  
 クロロ-7-ヨード-6-エチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-6-エチルジベン  
 ゾチオフエン、3-ブロモ-7-ヨード-6-エチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード  
 -6-エチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-4,6-ジエチルジベンゾチオフエン-3-  
 オール、7-ブロモ-4,6-ジエチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-4,6-  
 ジエチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-4,6-ジエチルジベンゾチ

オフェン、3-ブロモ-7-クロロ-4,6-ジエチルジベンゾチオフェン、3-クロロ-7-  
 ヨード-4,6-ジエチルジベンゾチオフェン、3,7-ジブロモ-4,6-ジエチルジベンゾ  
 チオフェン、3-ブロモ-7-ヨード-4,6-ジエチルジベンゾチオフェン、3,7-ジヨー  
 ド-4,6-ジエチルジベンゾチオフェン、7-クロロ-2,4-ジエチルジベンゾチオフェ  
 ン-3-オール、7-ブロモ-2,4-ジエチルジベンゾチオフェン-3-オール、7-ヨード-  
 2,4-ジエチルジベンゾチオフェン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4-ジエチルジベン  
 ゾチオフェン、3-ブロモ-7-クロロ-2,4-ジエチルジベンゾチオフェン、3-クロロ  
 -7-ヨード-2,4-ジエチルジベンゾチオフェン、3,7-ジブロモ-2,4-ジエチルジベ  
 ンゾチオフェン、7-クロロ-2,6-ジエチルジベンゾチオフェン-3-オール、7-ブロ  
 モ-2,6-ジエチルジベンゾチオフェン-3-オール、7-ヨード-2,6-ジエチルジベン  
 ゾチオフェン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,6-ジエチルジベンゾチオフェン、3-ブ  
 ロモ-7-クロロ-2,6-ジエチルジベンゾチオフェン、3-クロロ-7-ヨード-2,6-ジエ  
 チルジベンゾチオフェン、3,7-ジブロモ-2,6-ジエチルジベンゾチオフェン、7-  
 クロロ-6,8-ジエチルジベンゾチオフェン-3-オール、7-ブロモ-6,8-ジエチルジ  
 ベンゾチオフェン-3-オール、7-ヨード-6,8-ジエチルジベンゾチオフェン-3-オ  
 ール、3,7-ジクロロ-6,8-ジエチルジベンゾチオフェン、3-ブロモ-7-クロロ-6,8  
 -ジエチルジベンゾチオフェン、3-クロロ-7-ヨード-6,8-ジエチルジベンゾチオ  
 フェン、3,7-ジブロモ-6,8-ジエチルジベンゾチオフェン、7-クロロ-4,8-ジエチ  
 ルジベンゾチオフェン-3-オール、7-ブロモ-4,8-ジエチルジベンゾチオフェン-3  
 -オール、7-ヨード-4,8-ジエチルジベンゾチオフェン-3-オール、3,7-ジクロロ-  
 4,8-ジエチルジベンゾチオフェン、3-ブロモ-7-クロロ-4,8-ジエチルジベンゾチ  
 オフェン、3-クロロ-7-ヨード-4,8-ジエチルジベンゾチオフェン、3,7-ジブロモ  
 -4,8-ジエチルジベンゾチオフェン、7-クロロ-2,4,6-トリエチルジベンゾチオフ  
 ェン-3-オール、7-ブロモ-2,4,6-トリエチルジベンゾチオフェン-3-オール、7-  
 ヨード-2,4,6-トリエチルジベンゾチオフェン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4,6-  
 トリエチルジベンゾチオフェン、3-ブロモ-7-クロロ-2,4,6-トリエチルジベンゾ  
 チオフェン、3-クロロ-7-ヨード-2,4,6-トリエチルジベンゾチオフェン、3,7-ジ  
 ブロモ-2,4,6-トリエチルジベンゾチオフェン、7-クロロ-2,4,8-トリエチルジベ  
 ンゾチオフェン-3-オール、7-ブロモ-2,4,8-トリエチルジベンゾチオフェン-3-

オール、7-ヨード-2,4,8-トリエチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4,8-トリエチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-2,4,8-トリエチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,4,8-トリエチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-2,4,8-トリエチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-2,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-2,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-2,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-4,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-4,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-4,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-4,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-4,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-4,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-4,6,8-トリエチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,4,6,8-テトラエチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-2,4,6,8-テトラエチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2,4,6,8-テトラエチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4,6,8-テトラエチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-2,4,6,8-テトラエチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,4,6,8-テトラエチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-2,4,6,8-テトラエチルジベンゾチオフエン、

## 【0011】

7-クロロ-2-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-2-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-2-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-2-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-ヨード-2-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-2-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-8-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-

モ-8-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-8-トリフル  
オロメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-8-トリフルオロメチル  
ジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-8-トリフルオロメチルジベンゾチオフ  
エン、3-クロロ-7-ヨード-8-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジブ  
romo-8-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-ヨード-8-トリフ  
ルオロメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-8-トリフルオロメチルジベン  
ゾチオフエン、7-クロロ-2,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-  
オール、7-ブromo-2,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール  
、7-ヨード-2,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-  
ジクロロ-2,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロ  
ロ-2,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,8  
-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-2,8-ビス(トリ  
フルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-ヨード-2,8-ビス(トリフルオ  
ロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-2,8-ビス(トリフルオロメチル)ジ  
ベンゾチオフエン、7-クロロ-4-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-オー  
ル、7-ブromo-4-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-4  
-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-4-トリフル  
オロメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-4-トリフルオロメチルジベ  
ンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-4-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン  
、3,7-ジブromo-4-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-ヨード  
-4-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-4-トリフルオロメチ  
ルジベンゾチオフエン、7-クロロ-6-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-  
オール、7-ブromo-6-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨー  
ド-6-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-6-トリ  
フルオロメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-6-トリフルオロメチル  
ジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-6-トリフルオロメチルジベンゾチオフ  
エン、3,7-ジブromo-6-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-ヨ  
ード-6-トリフルオロメチルジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-6-トリフルオロ  
メチルジベンゾチオフエン、7-クロロ-4,6-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾ

チオフエン-3-オール、7-ブロモ-4,6-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフ  
エン-3-オール、7-ヨード-4,6-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3  
-オール、3,7-ジクロロ-4,6-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-  
ブロモ-7-クロロ-4,6-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-クロロ  
-7-ヨード-4,6-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-4  
,6-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-ヨード-4,6-ビ  
ス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジヨード-4,6-ビス(トリフル  
オロメチル)ジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ジベ  
ンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチ  
オフエン-3-オール、7-ヨード-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフ  
エン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフ  
エン、3-ブロモ-7-クロロ-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-ク  
ロロ-7-ヨード-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジブロ  
モ-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,6-ビス(ト  
リフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブロモ-2,6-ビス(トリフル  
オロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2,6-ビス(トリフルオロメ  
チル)ジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,6-ビス(トリフルオロメチ  
ル)ジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)ジ  
ベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,6-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾ  
チオフエン、3,7-ジブロモ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフ  
エン、7-クロロ-6,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブ  
ロモ-6,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-6  
,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-6,8  
-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-ブロモ-7-クロロ-6,8-ビス(  
トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-6,8-ビス(トリフ  
ルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジブロモ-6,8-ビス(トリフルオロメチ  
ル)ジベンゾチオフエン、7-クロロ-4,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオ  
フエン-3-オール、7-ブロモ-4,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフ  
エン-3-オール、7-ヨード-4,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフ  
エン-3-オ



ール、3,7-ジクロロ-4,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-ブ  
 ロモ-7-クロロ-4,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-クロロ-7  
 -ヨード-4,8-ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-4,8  
 -ビス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,4,6-トリス(トリ  
 フルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-2,4,6-トリス(トリフ  
 ルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2,4,6-トリス(トリフル  
 オロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4,6-トリス(トリフ  
 ルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-2,4,6-トリス(トリフル  
 オロメチル)ジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,4,6-トリス(トリフルオ  
 ロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-2,4,6-トリス(トリフルオロメチ  
 ル)ジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,4,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾ  
 チオフエン-3-オール、7-ブromo-2,4,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチ  
 オフエン-3-オール、7-ヨード-2,4,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオ  
 フェン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチ  
 オフエン、3-ブromo-7-クロロ-2,4,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオ  
 フェン、3-クロロ-7-ヨード-2,4,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフ  
 エン、3,7-ジブromo-2,4,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、7  
 -クロロ-2,6,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-  
 ブromo-2,6,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨ  
 ード-2,6,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジ  
 クロロ-2,6,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-ク  
 ロロ-2,6,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨ  
 ード-2,6,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-2,6,  
 8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、7-クロロ-4,6,8-トリス(ト  
 リフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-4,6,8-トリス(トリ  
 フルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-4,6,8-トリス(トリフ  
 ルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-4,6,8-トリス(トリ  
 フルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-4,6,8-トリス(トリフ  
 ルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-4,6,8-トリス(トリフル

オロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-4,6,8-トリス(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、7-クロロ-2,4,6,8-テトラキs(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ブromo-2,4,6,8-テトラキs(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、7-ヨード-2,4,6,8-テトラキs(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン-3-オール、3,7-ジクロロ-2,4,6,8-テトラキs(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-ブromo-7-クロロ-2,4,6,8-テトラキs(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3-クロロ-7-ヨード-2,4,6,8-テトラキs(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン、3,7-ジブromo-2,4,6,8-テトラキs(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフエン等が挙げられる。

## 【0012】

本発明のジベンゾチオフエン化合物(1)は、ジベンゾチオフエン化合物(2)をジアゾ化し、陰イオンYの存在下、ジアゾニウム塩を分解することにより製造することができる。

上記ジベンゾチオフエンをジアゾ化し、陰イオンY存在下ジアゾニウム塩を分解する方法としては、例えば、Org.Synth.C.V.1,404、Org.Synth.C.V.3,130、Chem. Ber.1951,84,557等に記載の公知技術を利用して実施することができる。

## 【0013】

前記製造方法に用いるジアゾ化剤としては、例えば、硝酸、ニトロシル硫酸、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。ジアゾ化剤の使用量は特に制限されないが、通常、ジベンゾチオフエン化合物(2)に対し1~100モル倍程度であり、好ましくは1~10モル倍程度の範囲である。

## 【0014】

上記ジベンゾチオフエン化合物(2)をジアゾ化するにあたっては、通常、アルゴン、窒素等不活性ガスの雰囲気下で実施される。反応は無溶媒もしくは溶媒中で実施できる。

用いられる溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒

；酢酸、メタンスルホン酸等の有機酸；硝酸、硫酸等の鉱酸；水又はこれらの混合物等が挙げられる。

上記ジアゾ化する際の反応温度は特に限定されないが、通常、 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲である。

【0015】

上記ジアゾ化反応で生成したジアゾニウム塩は、通常、安定性に乏しいため、反応混合物のまま次のジアゾ分解工程に使用されるが、必要に応じて蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の通常の操作を行うことにより、反応混合物から容易に分離することができる。

【0016】

上記ジアゾニウム塩の生成後、これを分解する際に共存させる陰イオンYの供与体としては、水、塩化銅(I)、臭化銅(I)、塩化水素、臭化水素等が例示できる。陰イオンYの供与体の使用量は特に制限されないが、通常、ジベンゾチオフエン化合物(2)に対し $1\sim 100$ モル倍程度であり、好ましくは $1\sim 10$ モル倍程度の範囲である。

【0017】

上記ジアゾニウム塩を陰イオンYの存在下、分解するにあたっては、通常、アルゴン、窒素等不活性ガスの雰囲気下で実施される。反応は無溶媒もしくは溶媒中で実施することができる。

用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；酢酸、メタンスルホン酸等の有機酸；硝酸、硫酸等の鉱酸；水又はこれらの混合物等が挙げられる。

上記分解反応の温度は特に限定されないが、通常 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲である。

上記分解反応により生成したジベンゾチオフエン化合物(1)は、必要に応じて有機溶媒による抽出・水洗、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の通常

の操作を行うことにより、反応混合物から容易に分離することができる。

【0018】

上記ジベンゾチオフエン化合物(1)の製造方法等に用いられる本発明のジベンゾチオフエン化合物(2)は、上記式(2)で示される。式(2)において、 $A^1 \sim A^6$ 及びXは式(1)中のものと同様な意味を表す。また、ジベンゾチオフエン化合物(2)の具体例としては、上述のジベンゾチオフエン化合物(1)に対応する $A^1 \sim A^6$ 及びXを有する化合物が例示できる。

【0019】

本発明のジベンゾチオフエン化合物(2)は、ジベンゾチオフエンオキシド類(3)を還元することにより製造することができる。この際の還元は、スルホキシド基とニトロ基との2官能基を還元するが、1官能基ずつ順に還元することも、同時に2官能基を還元することもできる。

上記ジベンゾチオフエンオキシド類(3)の還元は、例えば、J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 1165記載の公知技術を利用して実施することができる。

前記製造方法に用いる還元剤としては、例えば、塩化スズ(II)、鉄等が挙げられる。還元剤の使用量は特に制限されないが、通常、ジベンゾチオフエンオキシド類(3)に対し1～100モル倍程度であり、好ましくは1～10モル倍程度の範囲である。

【0020】

上記ジベンゾチオフエンオキシド類(3)を還元するにあたっては、通常、アルゴン、窒素等不活性ガスの雰囲気下で実施される。反応は無溶媒もしくは溶媒中で実施することができる。

用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；酢酸、メタンスルホン酸等の有機酸；硝酸、硫酸等の鉱酸、水又はこれらの混合物等が挙げられる。

【0021】

上記還元反応の温度は特に限定されないが、通常 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲である。

上記還元反応で生成したジベンゾチオフエン化合物(2)は、必要に応じて有機溶媒による抽出・水洗、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の通常の操作を行うことにより、反応混合物から容易に分離することができる。

#### 【0022】

上記ジベンゾチオフエン化合物(2)の製造方法等に用いられる本発明のジベンゾチオフエンオキシド類(3)は、上記式(3)で示される。式(3)において、 $A^1\sim A^6$ 及びXは式(1)中のものと同様な意味を表す。また、ジベンゾチオフエンオキシド類(3)の具体例としては、上述のジベンゾチオフエン化合物(1)に対応する $A^1\sim A^6$ 及びXを有する化合物が例示できる。

#### 【0023】

本発明のジベンゾチオフエンオキシド類(3)は、ジベンゾチオフエンオキシド類(4)をニトロ化することにより製造することができる。ジベンゾチオフエンオキシド類(4)のニトロ化は、例えば、J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 1165記載の公知技術を利用して実施することができる。

前記製造方法に用いるニトロ化剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム、銀等の硝酸塩類又は亜硝酸塩類；硝酸ブチル、硝酸アミル等の硝酸アルキル；硝酸等が挙げられる。

ニトロ化剤の使用量は特に制限されないが、通常、ジベンゾチオフエンオキシド類(4)に対し $1\sim 100$ モル倍程度であり、好ましくは $1\sim 10$ モル倍程度の範囲である。

#### 【0024】

上記ジベンゾチオフエンオキシド類(4)をニトロ化するにあたっては、通常、アルゴン、窒素等不活性ガスの雰囲気下で実施される。反応は無溶媒もしくは溶媒中で実施することができる。

用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等の脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；

酢酸、メタンスルホン酸等の有機酸；硝酸、硫酸等の鉱酸；水又はこれらの混合物等が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

上記ニトロ化の反応温度は特に限定されないが、通常  $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-30 \sim 150^{\circ}\text{C}$  程度の範囲である。

上記ニトロ化反応で生成したジベンゾチオフェンオキシド類(3)は、必要に応じて有機溶媒による抽出・水洗、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の通常の操作を行うことにより、反応混合物から容易に分離することができる。

## 【 0 0 2 6 】

上記ジベンゾチオフェン化合物(3)の製造方法等に用いられる本発明のジベンゾチオフェンオキシド類(4)は、上記式(4)で示される。式(4)において、 $A^1 \sim A^6$  及び X は式(1)中のものと同様な意味を表す。また、ジベンゾチオフェンオキシド類(4)の具体例としては、上述のジベンゾチオフェン化合物(1)に対応する  $A^1 \sim A^6$  及び X を有する化合物が例示できる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明のジベンゾチオフェンオキシド類(4)は、ジベンゾチオフェン化合物(5)を酸化することにより製造することができる。ジベンゾチオフェン化合物(5)の酸化は、例えば、J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 1748 記載の公知技術を利用して実施することができる。

前記製造方法に用いる酸化剤としては、例えば、*m*-クロロ過安息香酸等の有機過酸化物；過ヨウ素酸ナトリウム等の過ハロゲン酸塩類；塩素／水；過酸化水素等が挙げられる。

酸化剤の使用量は特に制限されないが、通常、ジベンゾチオフェン化合物(5)に対し  $1 \sim 100$  モル倍程度であり、好ましくは  $1 \sim 10$  モル倍程度の範囲である。

## 【 0 0 2 8 】

上記ジベンゾチオフェン化合物(5)を酸化するにあたっては、通常、アルゴン、窒素等不活性ガスの雰囲気下で実施される。反応は無溶媒もしくは溶媒中で実施することができる。

用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；酢酸、メタンスルホン酸等の有機酸；硝酸、硫酸等の鉱酸；水又はこれらの混合物等が挙げられる。

## 【0029】

上記酸化反応の温度は特に限定されないが、通常 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲である。

上記酸化反応で生成したジベンゾチオフエンオキシド類(4)は、必要に応じて有機溶媒による抽出・水洗、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の通常の操作を行うことにより、反応混合物から容易に分離することができる。

## 【0030】

## 【発明の効果】

本発明のジベンゾチオフエン化合物(2)、ジベンゾチオフエンオキシド類(3)及び(4)は、光学機能性材料製造の原料として有用であり、これらの化合物を用いて製造される共役系化合物であるジベンゾチオフエン化合物(1)は、液晶材料の組成物材料等として特に有用である。

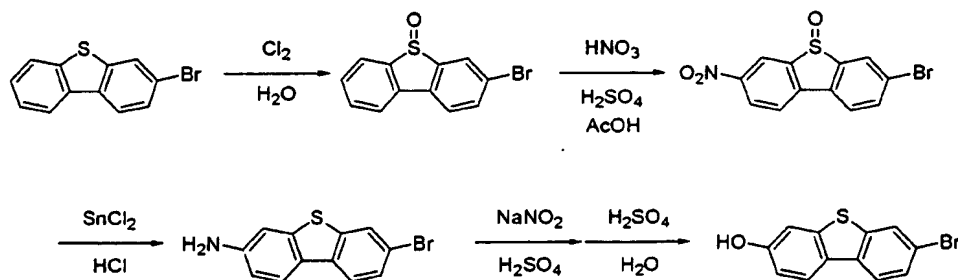
## 【0031】

## 【実施例】

以下実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

なお、以下に示す実施例1～4の一連の反応式を以下に示す。

## 【化11】



## 【0032】

実施例 1

J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 5887 記載の方法により 3-ブロモジベンゾチオフエンを合成した。攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で合成した 3-ブロモジベンゾチオフエン 44.1 g、四塩化炭素 441 g を仕込み -5℃ に冷却した。これに塩素ガスを攪拌しながら -7℃ ~ -12℃ で 5 時間バブリングした。その後反応マスを氷水 1000 g にあけ、5℃ 以下で 40 分間攪拌した。得られた反応物を濾過し、四塩化炭素で洗浄した。得られた結晶を乾燥し、3-ブロモジベンゾチオフエン-5-オキシド 27.91 g を得た。得られた生成物の元素分析を行った結果、以下のとおりであった。

元素分析値:  $C_{12}H_7BrOS$  (理論値(%): C=51.63、H=2.53、分析値(%): C=51.59、H=2.58)

## 【0033】

実施例 2

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で氷酢酸 69.8 g 及び実施例 1 で調製した、3-ブロモジベンゾチオフエン-5-オキシド 27.9 g を仕込み 10℃ に冷却した。ここに濃硫酸 239.8 g を滴下して加えた。次いで、-2℃ に冷却し、70 質量% 硝酸を -2 ~ 8℃ で 72.0 g 滴下し、5℃ 以下で 2 時間攪拌した。これを氷水 1200 g にあけて反応を停止し、さらに攪拌した。得られた反応物を濾過し、水で洗浄後乾燥した。得られたドライケーキをエタノールで洗浄し、3-ブロモ-7-ニトロジベンゾチオフエン-5-オキシド 31.9 g を得た。得られた生成物の元素分析を行った結果、以下のとおりであった。

元素分析値:  $C_{12}H_6BrNO_3S$  (理論値(%): C=44.46、H=1.87、分析値(%): C=44.42、H=1.84)

## 【0034】

実施例 3

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で実施例 2 で調製した中間体 3-ブロモ-7-ニトロジベンゾチオフエン-5-オキシド 26.9



8 g 及び氷酢酸 269.8 g を仕込んだ。これに  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  112.7 g を濃塩酸 158 g に溶解した溶液を 14～18℃ で 1 時間かけて滴下し、室温で終夜攪拌した。得られた反応物を濾過し、氷酢酸／濃塩酸 = 1 / 1 で洗浄した。次いで、7 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 1100 g を加えて中和し、酢酸エチルで反応物を抽出した。さらに水で洗浄後濃縮し、ヘキサン／クロロホルム = 1 / 1 にトリエチルアミン 0.1 質量% を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的とする 7-ブロモジベンゾチオフェン-3-イルアミン 17.31 g を得た。得られた生成物の元素分析を行った結果、以下のとおりであった。

元素分析値：  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrNS}$  (理論値(%)) : C = 51.81、H = 2.90、分析値(%)  
: C = 51.77、H = 2.92)

【0035】

#### 実施例 4

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で濃硫酸 209.3 g 及び  $\text{NaNO}_2$  8.93 g を仕込み 2℃ に冷却した。次いで、実施例 3 で調製した中間体 7-ブロモジベンゾチオフェン-3-イルアミン 24.0 g を加え、2～4℃ で 3 時間攪拌した。これを水 99.8 g と共に 80℃ に昇温した 65 質量% 硫酸 348.7 g 中に併注し、80～85℃ で 5 時間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、得られた反応物を濾過後、酢酸エチル 300 ml で 6 回抽出し、減圧濃縮した。得られた残渣を、クロロホルムを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的とする 7-ブロモジベンゾチオフェン-3-オール 7.11 g を得た。得られた精製物の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル分析結果及び元素分析結果を以下に示す。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 4.98(s, 1H), 6.95-7.00(m, 1H), 7.25-7.27(m, 1H), 7.50-7.54(m, 1H), 7.84-7.88(m, 1H), 7.91-7.93(m, 1H), 7.93-7.97(m, 1H)

元素分析値：  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrOS}$  (理論値(%)) : C = 51.63、H = 2.53、分析値(%)  
: C = 51.58、H = 2.55)

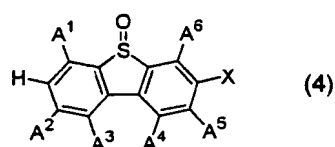
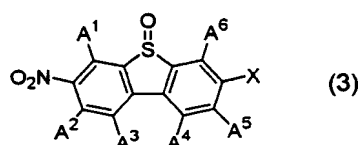
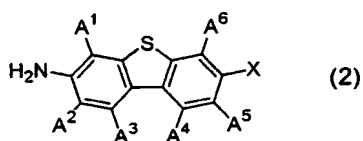
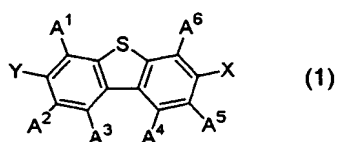
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光学機能性材料として有用な、3，7-位に反応性に富む2置換基を有する新規なジベンゾチオフエン化合物、その中間体及びその高選択的な製造法を提供すること。

【解決手段】 式(1)または(2)のジベンゾチオフエン化合物、式(3)又は(4)で示されるジベンゾチオフエンオキシド類、又はこれらの製造方法。

【化1】



(A<sup>1</sup>~A<sup>6</sup>: H、F等、X: ハロゲン原子、Y: ハロゲン原子等)

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成13年 4月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 52954

【補正をする者】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081514

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 一

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 その他

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「エネルギー使用合理化超先端液晶技術開発（超先端電子技術開発促進事業新機能電子材料設計・制御・分析等技術）」再委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-052954
受付番号	50100552968
書類名	手続補正書
担当官	金井 邦仁 3072
作成日	平成13年 4月20日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】 000002093

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100081514

【住所又は居所】 東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町

TBRビル 酒井・蔵合国際特許事務所

【氏名又は名称】 酒井 一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社